

ADHESIVE COMPOSITION**Publication number:** JP59071377**Publication date:** 1984-04-23**Inventor:** HIROSE TOSHIKUMI; ISAYAMA KATSUHIKO**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08L71/00; C08L71/02; C09J161/06; C09J171/00;
C09J171/02; C09J183/12; C08L71/00; C09J161/00;
C09J171/00; C09J183/00; (IPC1-7): C08L71/02;
C08L101/00; C09J3/16**- european:** C09J171/02; C09J183/12**Application number:** JP19820181843 19821015**Priority number(s):** JP19820181843 19821015**Also published as:**

EP0106330 (A)

US4463115 (A)

EP0106330 (B)

Report a data error he**Abstract of JP59071377**

PURPOSE:A solventless odorless adhesive composition, prepared by incorporating a specific polyethyene containing hydrolyzable silicon groups with a specific amount of a compatible tackifier resin, having improved water and heat resistance and further adhesive properties. **CONSTITUTION:**A composition obtained by incorporating (A) 100pts.wt. polyether having one or more hydrolyzable silicon groups of the formula (R<2> is 1-12C monofunctional hydrocarbon selected from alkyl and aryl; X is hydride, halogen, alkoxyl, acyloxy, amino, amide, mercapto, etc.; a is 0, 1 or 2) and further chemically linked repeating unit of the formula -R<1>-O- (R<1> is bifunctional alkylene) in the main chain, and 300-15000 molecular weight with (B) 10-140pts.wt. compatible tackifier resin, preferably rosin or phenolic resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭59-71377

⑫ Int. Cl.³
C 09 J 3/16
C 08 L 71/02
101/00

識別記号

庁内整理番号
7102-4 J
8319-4 J
6911-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 粘着剤組成物

⑮ 特 願 昭57-181843
⑯ 出 願 昭57(1982)10月15日
⑰ 発 明 者 広瀬俊文
神戸市須磨区神の谷7-2-3

⑱ 発 明 者 諫山克彦
神戸市北区筑紫ヶ丘4-8-7
⑲ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社
大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑳ 代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称 粘着剤組成物
2. 特許請求の範囲
(1) 少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有し、主鎖が本質的に式 $-R^1-O-(R^1$ は2価のアルキレン基)で示される化学的に結合された繰り返し単位を有するものであつて、且つ分子量が800~15,000であるポリエーテル100重量部に対して、相溶する粘着付与樹脂が10~140重量部配合されていることを特徴とする粘着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は粘着テープ、ラベル、シート等粘着製品に使用される粘着剤に関するものであり、支持体上で反応硬化してゴム状に変化する粘着剤に関し、更に詳しくは、少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有するポリエーテルと粘着付与樹脂とを主体成分とする粘着剤組成物に関する。

従来、粘着製品を製造する方法として最も広く用いられている方法は、天然ゴムあるいはアクリ

ル系ポリマーに粘着付与樹脂、可塑剤、老化防止剤などを添加し、有機溶剤に均一に溶解（固形分濃度20~85%）した後、この溶液を紙、プラスチックフィルム等の支持体の上に塗布し、加熱乾燥によつて溶剤を蒸発させて除く方法がとられている。この方法では大量の有機溶剤を除去する工程が必須な為、溶剤を蒸発させる為の熱エネルギー、回収する為の設備にコストがかかる上、労働環境、防災及び公害面でも問題がある。一方、これらの問題の解決を目的とし無溶剤型の粘着剤としてアクリルエマルジョン型粘着剤及びホットメルト型粘着剤が登場してきているが、前者は耐水性及びアクリル酸臭に欠点があり、後者は耐熱性及びタックに欠点があり、充分満足できるものではない。

本発明者らは、溶剤を全くか、もしくはほとんど使用せず塗布可能であり、無臭であり、耐水性、耐熱性がよく、且つ粘着特性の優れた粘着剤を得ることを目的に鋭意検討した結果、少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有するポリエーテルと

粘着付与樹脂とを主成分とする室温で流動性を有する組成物を用いることにより本目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有し、主鎖が本質的に $-R^1-O-$ (R^1 は2価のアルキレン基)で示される化学的に結合された繰り返し単位を有するものであつて、且つ分子量が300~15,000であるポリエーテル100重量部に対し、相溶する粘着付与樹脂を10~140重量部配合してなる粘着剤組成物を内容とする。

このポリエーテル中の加水分解性珪素基の位置は、主鎖や末端に存在することができるが、製造上及び性能上末端に導入することが好ましい。

加水分解性珪素基の好ましい例は、珪素原子に結合したハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基及びメルカプト基があげられ、特にメトキシ基が好ましい。更に好ましい加水分解性珪素基

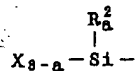
R^4 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基又はオルガノシロキシ基、 R^5 は炭素数1~20の飽和又は不飽和の1価の炭化水素基、 a は0又は1の整数、 b は0、1又は2の整数、 c は0、1又は2の整数、 m は0~18の整数)

ポリエーテルの主鎖は本質的に $-R^1-O-$ で示される繰り返し単位を有するが、 R^1 は2価のアルキレン基であり、好ましくは炭素数1~4である。ここで「本質的に」とは、主鎖中にアルキレン基以外の結合単位、或いは重合単位を含み得ることを示すが、通常 $-R^1-O-$ 単位特に R^1 の炭素数が1~4であるものが主鎖中50重量%以上、とりわけ80重量%以上であるのがよい。

本発明に使用するポリエーテルは、液状であつて、水の存在下で硬化しゴム弾性体に変化するものであり、悪臭を有しない。

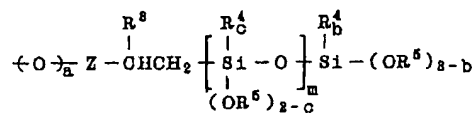
本発明に使用される粘着付与樹脂としては、本発明に使用されるポリエーテルとよく相溶する事が必要である。使用される粘着付与樹脂としてはロジン系樹脂(ロジン、ロジンエステル、水添ロ

ジンは次の如き式で表わす事ができる。



(式中、 R^2 はアルキル基及びアリール基より選ばれる炭素数1~12の1価の炭化水素基。Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基及びメルカプト基から選ばれる基。 a は0、1又は2の整数。)

更に好ましくは次の式であらわす事ができる。



(式中、Zは $-R-$ 、 $-R-O-R-$ 、 $-R-O-C(=O)-$ 、 $-RNH-C(=O)-$ 、及び $-C(=O)-$ (R は同種又は異種の炭素数1~20の2価の炭化水素基)、 R^3 は水素又は同種又は異種の炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基又はトリオルガノシロキシ基、

ジシエステル)、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂等の変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン樹脂等があげられるが、相溶性の点でロジン系樹脂(特にロジン、ロジンエステル、水添ロジンエステル)、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂等の変性フェノール樹脂、キシレン樹脂が好ましい結果を与える。

これらの粘着付与樹脂の使用量は、ポリエーテル100重量部に対して10~140重量部、更に好ましくは20~120重量部がよい。これより少ないと粘着剤としてのタック、粘着力が不充分であり、又これより多いとポリエーテルの硬化の進行が遅れ易くなり、被着体へ糊が残る原因になるからである。

本発明組成物は従来の有機溶剤を大量に用いる溶液型とは異なり、実質的に無溶剤か、もしくはほとんど溶剤を使用しないタイプで使用可能なものであるから、粘着付与樹脂のゴムポリマー成分(ポリエーテル)への溶解は溶剤による溶解では

なく、直接ポリマー成分に溶解するかもしれない。少量の溶剤を用いてニーダーもしくはロール等の混練機を用いて行なうのが好適である。

本発明で使用する加水分解性珪素基含有ポリエーテルは、粘着付与樹脂を添加しないで単独で使った場合は、タック及び粘着力が小さく、加水分解性珪素基の含有率をコントロールすることにより若干の改善はみられるものの不充分である。

本発明においては、ポリエーテルの加水分解性珪素基の縮合による硬化反応を促進する目的で触媒を使用することが出来る。この硬化触媒としては、ジブチルスズシラウレート、シオクチル酸スズ、シオクチルスズマレエート、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、アルキルチタネート等のカルボン酸金属塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン類、及び他の酸性触媒、塩基性触媒など公知のシラノール縮合触媒が挙げられる。これらの触媒の使用量は、ポリエーテル100重量部に対し0.1~5重量部が用いられる。0.1重量部未満では触媒効果

ール等の混練機を用いて均一に溶解し、最後に硬化触媒を加えて均一混合する。次にこの液状組成物を支持体上にコーターで一定の厚みに塗布し、室温~150℃で80秒~5分硬化させた後ロール状に巻き取る方法が挙げられる。この他にも例えば、より大量に製造する場合には粘着剤の粘度安定性の観点から触媒は別途にあらかじめ支持体上に塗布しておいたり、粘着剤を塗布した後にスプレーにより触媒又は水を吹き付ける方法、その他が挙げられる。

次に本発明の実施例を記載する。

参考例1

平均分子量8200のポリオキシプロピレングリコール(全末端基中アリルエーテル基が15%、プロベニルエーテル基8%、ヒドロキシル基82%である)820gを窒素置換された1gの攪拌機付き耐圧反応容器にとる。続いて、粉末苛性ソーダ(純度98%)を40.8g加えた後、60℃に昇温する。この後、プロモクロロメタン7.76gを加えて60℃で10時間反応を行なう。続いて、

が少なく、5重量部をこえると硬化が早すぎて支持体への塗布作業性に悪影響を及ぼす。

本発明組成物は更に必要に応じて、シオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ポリプロピレングリコール、塩素化パラフィン、液状ポリブタジエンなどの可塑剤もしくは軟化剤、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、ケイソウ土、硫酸バリウム等の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤などを適宜添加することができる。

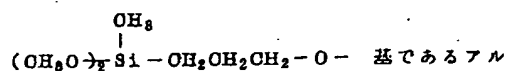
本発明の粘着剤組成物は本質的に無溶剤型であるが、更に粘度の調節の目的などから溶剤を少量併用することも可能である。

この粘着剤組成物から例えば次の方法によつて粘着製品を製造することができるが、以下の方法に何ら限定されるものではない。

1例は、少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する液状のポリエーテルに粘着付与樹脂及び必要に応じて可塑剤、充填剤、老化防止剤等を所定量添加し、パンパリーミキサー、ニーダー、ロ

て、反応系の温度を50℃に下げアリルクロライドを9.2g加え、50℃で10時間反応を行なう。反応終了後、内容物をビーカーに取り出し、1000gのノルマルヘキサンで希釈し、50gのケイ酸アルミニウムで常温1時間攪拌下で処理する。その後、濾過してケーキはノルマルヘキサンで数回洗浄する。濾液から揮発物を蒸溜により除去することにより平均分子量8000のプロピレンオキシド重合体が800g得られる。該重合体の末端基としてはアリルエーテル基90%、プロベニルエーテル基8%、ヒドロキシル基2%である。

500mlの攪拌機付き耐圧反応容器の上で得られたポリマーを84g取る。塩化白金酸の触媒溶液($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2gをイソプロパノール20ml及びテトラヒドロフラン78mlに溶かした溶液)0.05ml、メチルジメトキシシラン2.1gを加え、100℃で8時間反応させた後、揮発分を除去すると末端基の82%が



キシレンオキシド重合体を得られる。

実施例 1

参考例 1 で得た加水分解性珪素基含有ポリエーテル（平均分子量 8200）100 重量部に表 1 に示すように各種の粘着付与樹脂の 80%トルエン溶液を 883 重量部加え均一に溶解した。この均一溶液をガラス板上に薄く塗布し、トルエンを蒸発させて組成物の相溶性と粘着性を評価した。結果を表 1 に示す。

表 1

種 類	粘 着 付 与 樹 脂 商 品 名	相溶性	粘着性
ロジンエステル	エステルPB（徳島精油製）	○	○
	ベンセルA（荒川化学製）	○	○
水添ロジン エステル	エステルガムH（ 〃 ）	○	○
	エステルガムHp（ 〃 ）	○	△
テルペンフェ ノール樹脂	YSポリスターT-80（安原油脂製）	○	○
	YSポリスターT-130（ 〃 ）	○	○
テルペン樹脂	YSレジンA-800（ 〃 ）	×	×
	YSレジンDx-1000（ 〃 ）	×	×
石油樹脂	ハイレジン#75（東邦化学製）	×	×
	アルコンP-90（荒川化学製）	×	×
フェノール樹脂	タマノル100S（ 〃 ）	○	○
変性フェノ ール樹脂	タマノル350（ 〃 ）	○	×
	テスボールSPR110（徳島精油製）	△	△
	ヒタノールPR260S（ 〃 ）	○	×
キシレン樹脂	ニカノールH（三菱ガス化学製）	○	○

表 1 よりロジン系樹脂、テルペンフェノール

等のフェノール変性樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂の各粘着付与樹脂の相溶性がよく、粘着性が発現されることがわかる。

実施例 2

実施例 1 の相溶性試験の結果が良好なロジンエステル（エステルPB、ベンセルA）、水添ロジンエステル（エステルガムH、Hp）、テルペンフェノール樹脂（YSポリスターT-80、130）、フェノール樹脂（タマノル100S）、キシレン樹脂（ニカノールH）の各粘着付与樹脂を用い、溶剤を用いずに直接ロールを用いて混練、溶解した以外は実施例 1 と同様にして相溶性を評価した。その結果、これらの樹脂は無溶剤でも均一透明に溶解し、相溶性が良好であることを確認した。

実施例 3

参考例 1 で作成した加水分解性珪素基含有ポリエーテル（平均分子量 8200）100 重量部にロジンエステル、テルペンフェノール樹脂、フェノール樹脂からなる 90%トルエン溶液を表 2 に示すように添加部数（固型分換算で）を変量し

て混合し更に硬化触媒を加えて各種配合組成物を得た。

この各組成物を厚さ 25 μ のポリエステルフィルムの上に厚さが 60 μ になるようにコーターで塗布し 80 °C で 5 分間加熱して試料を作成した。このようにして得られた粘着シートの粘着特性を表 2 に示す。

表 2

粘着付与樹脂	添加部数	タック	粘着力(g/cm)	保持力(%)	備 考
エステルPE (ロジンエステル)	11	12	70	0	
	25	16	230	0	
	43	22	280	0	
	67	20	360	0	
	100	30	490	0	
	122	28	420	0	
	150	7	230		直後に落下 硬化不充分
YSポリスター-T-115 (テルペン-フェノール樹脂)	11	7	70	0	
	25	8	180	0	
	43	14	260	0	
	67	20	440	0	
	100	20	560	0	
	122	16	330	0.1	
	150	7	220		直後に落下 硬化不充分
タマノル100S (フェノール樹脂)	11	18	65	0	
	25	20	100	0	
	43	24	255	0	
	67	30	690	0	
	100	30	750	0	
	122	30	850	3.0	
	150	30	230		直後に落下 硬化不充分

表2から明らかなように加水分解性硅素基を有するポリエーテルにロジンエステル、テルペン-フェノール樹脂、フェノール樹脂を10~140部添加すると粘着特性の良好な粘着製品が得られることがわかる。

参考例2

参考例1において、メチルジメトキシシランの代わりにトリメトキシシランを2.2gとした以外は同様にして反応させ末端基の80%が

$(\text{OH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2-\text{O}-$ 基であるアルキレンオキシド重合体を得た。

実施例4

参考例2で得たポリエーテルと水添ロジンエステルを用い、実施例8と同様な方法で試験片を作成した。粘着特性を表8に示す。

表 8

粘着付与樹脂	添加部数	タック	粘着力(g/cm)	保持力(%)	備 考
エステルガムH (水添ロジンエステル)	11	5	70	0	
	25	6	180	0	
	43	12	240	0	
	67	20	360	0	
	100	14	470	0	
	122	12	890	0	
	150	7	200		直後に落下 硬化不充分

参考例3

参考例1においてメチルジメトキシシランを1.3gとした以外は全て同様にして反応させ、末端基の55%が

OH_3
|
 $(\text{OH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2-\text{O}-$ 基であるアルキレンオキシド重合体を得た。

比較例1

参考例1~3で得られたシリル末端ポリエーテルを粘着付与樹脂の添加なしで単独に硬化させた後の粘着特性を表4に示す。

表 4

ポリマー	タック	粘着力(g/cm)	保持力(%)
参考例1のポリマー	8	20	0
参考例2のポリマー	3	25	0
参考例3のポリマー	5	45	0

表4から明らかなように粘着付与樹脂を添加しない場合は、タック、粘着力が低く、性能が不充分である。

測定方法

相溶性：目視で濁りの程度を判定

- …全く濁りが無い
- △…薄く斑点が認められる
- ×…斑点がはつきりと認められる
- ××…一面に白濁している

粘着性：指触でベタツキを判定

- …発現大
- △…やや発現
- ×…ほとんどなし

タック：傾斜式ボールタック測定法に準じた

{ 測定温度 80℃, 傾斜角 30°
ボール径 $\frac{1}{32} \sim \frac{82}{32}$ インチきざみのボール
φで表示

φ1 ... $\frac{1}{32}$ インチ

φ32 ... $\frac{82}{32}$ インチ

粘着力: JIS-Z-1522 に準じた

{ 測定温度 23℃
被着体 ステンレス鋼板
引張速度 300 mm/min (180°はくり)

保着力: JIS-Z-1524 に準じた

{ 測定温度 30℃
被着体 ステンレス鋼板
接着面積 25 mm × 25 mm
荷重 1 kg
測定時間 15分

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁護士 浅野 真一

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.